

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2983289号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月29日

(24) 登録日 平成11年(1999)9月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 2 1 D 8/00		C 2 1 D 8/00	E
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	K
38/00	3 0 2	38/00	3 0 2 L
38/58		38/58	
C 2 2 F 1/10		C 2 2 F 1/10	A
請求項の数12(全 8 頁)			
(21) 出願番号	特願平6-514639	(73) 特許権者	999999999
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)12月17日		オンタリオ・イドロ
(65) 公表番号	特表平8-507104		カナダ国、エム5ジー・1エックス6、
(43) 公表日	平成8年(1996)7月30日		オンタリオ、トロント、ユニバーシティ
(86) 国際出願番号	P C T / C A 9 3 / 0 0 5 5 6	(72) 発明者	ー・アベニュー 700
(87) 国際公開番号	W O 9 4 / 1 4 9 8 6		バルンボ、ジノ
(87) 国際公開日	平成6年(1994)7月7日		カナダ国、エム9アール・1エル8、オ
審査請求日	平成9年(1997)4月10日		ンタリオ、エトビコーク、タイラー・ブ
(31) 優先権主張番号	9 9 4 , 3 4 6	(74) 代理人	レイス 9
(32) 優先日	1992年12月21日		弁理士 鈴江 武彦 (外3名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)	審査官	小川 武
(31) 優先権主張番号	1 6 7 , 1 8 8		
(32) 優先日	1993年12月16日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属材料の熱機械的処理

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】合金が、冷間加工及びアニーリング工程に供される、オーステナイトステンレス鋼から、またはクロムを含む鉄基又はニッケル基面心立方合金からの製品の製造において、合金を連続して冷間加工及びアニーリングサイクルに供する方法の改良であって、前記サイクルは、

i) 合金が5%ないし30%の成形絞りに供される冷間加工工程、及び、

ii) 前記冷間加工工程から得られた合金が900~1050℃の温度で2~10分間アニールされるアニール工程を具備し、前記サイクルは、必要な全成形絞りが達成されるまで繰り返される方法。

【請求項2】それぞれの冷間加工工程は冷間引き抜き工程である請求項1に記載の方法。

2

【請求項3】それぞれの冷間加工工程は冷間圧延工程である請求項1に記載の方法。

【請求項4】前記合金は、

(1) 最大0.08%のC、18.00~20.00%のCr、最大2.00%のMn、8.00~10.50%のNi、最大0.045%のP、最大0.030%のS、最大1.00%のSiの組成を有するUNS S30400

(2) 最大0.15%のC、14.00~17.00%のCr、最大0.50%のCu、6.00~10.00%のFe、最大1.00%のMn、最小72.0%のNi、最大0.015%のS、最大0.50%のSiの組成を有するUNS N06600

(3) 最大0.05%のC、27.0~31.0%のCr、最大0.50%のCu、7.0~11.0%のFe、最大0.50%のMn、最小58.0%のNi、最大0.015%のS、最大0.50%のSiの組成を有するUNS N06690

(4) 0.15~0.60%のAl、最大0.10%のC、19.0~23.0

％のCr、最大0.75％のCu、残部のFe、最大1.5％のMn、3 0.0～35.0％のNi、最大0.015％のS、最大1.0％のSi、0.15～0.80％のTiの組成を有するUNS N08800 からなる群から選ばれたものである請求項1に記載の方法。

【請求項5】前記冷間加工工程における成形絞りの量がほぼ等しい請求項1に記載の方法。

【請求項6】合金が、所望の全成形絞りを行なうために冷間加工及びアニール工程に供される、面心立方F 10 e、Ni、及びCu基合金からの製品の製造において、グレイン組織をランダムにし、前記合金の粒界劣化に対する耐性を強化する方法は、

(a) 合金が5ないし30％の成形絞りに供される冷間加工工程、

(b) 絞られた合金が900～1050℃の温度で2～10分間アニールされるアニール工程、及び

(c) 必要な全成形絞りが達成されるまで前記工程

(a) 及び (b) を繰り返す工程を具備し、前記冷間加工工程における成形絞りの量はほぼ等しい方法。

【請求項7】それぞれの冷間加工工程における成形絞りの量は、下記数式で決定される請求項1または6に記載の方法。

$$(1 - r_t) = (1 - r_i)^n$$

上記数式中、 r_i は、それぞれの冷間加工工程当たりの成形絞りの量であり、 r_t は必要なトータル成形絞りであり、 n は冷間加工工程およびアニール工程の合計数である。

【請求項8】冷間加工工程およびアニール工程の合計数は、少なくとも3である請求項1、6および7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】前記面心立方合金は、60％以上の“特別”粒界フラクションを有する請求項1ないし8のいずれか1項に記載の方法により製造された製品。

【請求項10】前記合金の粒子サイズは30ミクロンを超えない請求項9に記載の製品。

【請求項11】オーステナイトステンレス鋼合金により、またはクロムを含む鉄またはニッケル基、クロムを含む面心立方合金により形成されたスチーム発生器の部分である請求項10に記載の製品。

【請求項12】前記面心立方合金は、UNS N06600であり、最大0.15％のC、14.00～17.00％のCr、最大0.50％のCu、6.00～10.00％のFe、最大1.00％のMn、最小72.0 40 100％のNi、最大0.015％のS、最大0.50％のSiの組成を有する請求項11に記載の製品。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、一般的に、合金が製造プロセス中に冷間加工及びアニールに供される合金部品の製造に関する。本発明は、特に、オーステナイトステンレス鋼により形成された製品における粒界劣化及び粒界破壊の問題に向け

られている。そのような製品としては、例えば、原子力発電プラントのスチーム発生管がある。

発明の背景

原子力用途（例えば、燃料要素被覆として）に使用されるオーステナイトステンレス鋼の疲れ破損特性を改善する初期の努力は、そのような鋼の高温延性の改善に焦点が当てられている。英国特許第1,124,287号（ハバリーンら）では、管破裂テストにおいて、破壊時における直径歪みにより測定された、そのような改良された延性は、遊星型熱成形プロセスにより、オーステナイトステンレス鋼管を加工し、次いで管を800～900℃でのアニールに供し、そして、その加工及びアニールを少なくとも1回繰り返すことにより達成された。バス間アニール温度を1050℃から800～900℃に減少させることにより、微細な粒子サイズと粗い炭化物析出物を生成することが意図された。微細な粒子サイズと粗い炭化物析出物は、改善された昇温破裂延性に寄与するものと考えられる。

現在、最近の、原子力スチーム発生器の信頼性を傷つける、最も一般的な事故モード即ち、粒界劣化及び破壊の源は、合金における粒界であることが知られている。粒界破壊の起こし易さを緩和するこれまでの試みは、この問題の知られた原因に直接向けられることなく、主として、合金化学及び操作環境の制御を含んでいた。

発明者らは、粒界の設計及び制御処理を考慮して、通常の鉄及びニッケル基ステンレス合金、即ちオーステナイトステンレス合金の、粒界ストレス腐食クラック（IGSCC）に対する耐性を改良し得る可能性を評価するための研究を行なった。（G.Palumbo,P.J.King,K.T.Aust,U. 30 Erb and P.C.Lichtenberger, "Grain Boundary Design and Control for Intergranular Stress Corrosion Resistance", Scripta Metallurgica et Materialia, 25, 1775 (1991), この研究は、活性な粒界路を通してのクラックの伝播の幾何学的モデルを生成し、このモデルは、等軸多結晶材料におけるIGSCCの生じ易さに対する、

“特別の”粒界部分と平均粒子サイズの潜在的な作用を評価するために使用された。この幾何学的モデルは、バルクのIGSCCの耐性が、粒界の比較的小さな部分が応力腐食を生じ易くないときに、達成され得ることを示した。粒子サイズの減少は、IGSCCに対する耐性の増加であることが示されが、しかし、それは、生じにくい粒界が分散して存在するという条件の下でのみである。活性粒界路の存在に依存する、すべてのバルク多結晶特性に一般的に適用可能であるモデルは、材料の処理による粒界の設計及び制御の重要性を示し、かつIGSCCに対する耐性が、通常多結晶合金の粒界分布における“特別の”粒界の数を適度に増加させることにより促進し得ることを示した。

“特別の”粒界は、 Σ の $\Delta\theta$ （なお、 $\Sigma \leq 29$ 、 $\Delta\theta \leq 15\Sigma^{-1/2}$ ）内に存在する界面構造の、よく確立されたCSL（対応部位格子）モデルにより、結晶学的に説明され

る。(Kronberg and Wilson, Trans. Met. Soc. A. I. M. E. 1, 85, 501 (1949) and Brandon, Acta, Metall., 14, 1479 (1966)]

発明の要旨

本発明は、“特別の”粒界部分を増加させ、面心立方合金を、同程度に粒界劣化に高度の耐性があるようにする粉碎処理方法を提供する。上述のミルプロセスはまた、最終製品に等方性バルク特性（例えば機械的特性）を導く、結晶配列の高度にランダムな分布を与える。本明細書で用いられている“面心立方合金”なる語は、主

要な金属相（体積の > 50%）が、工業的用途の温度及び圧力において面心立方結晶構造を有する、鉄、ニッケル、及び銅をベースとする合金を意味する。このクラスの材料は、クロムを含む鉄、又はニッケルをベースとするオーステナイト合金すべてを含む。

本発明の 1 つの態様によると、オーステナイトステンレス合金の粒界劣化に対する耐性を強化する方法は、必要な全成形絞りより少ない成形絞り、通常は加工硬化により付与される限界よりかなり少ない成形絞りを達成するために、合金を冷間加工する工程、過剰の粒子成長なしに再結晶を行うに十分な温度で部分的に絞られた合金をアニールする工程、及び必要な全成形絞り

が達成されるまで、冷間加工工程とアニール工程を繰り返す工程を具備する。得られた生成物は、強化された“特別の”粒界部分及びそれに対応する耐粒界劣化性に加えて、強化された耐“鋭敏化性”をも有する。鋭敏化性とは、オーステナイトステンレス合金が 500°C - 850°C の温度にさらされたときに（例えば溶接中に）、粒界において炭化クロムが析出し、合金クロムが欠乏し、様々な形の粒界劣化が生じ易いプロセスをいう。

“冷間加工”とは、合金が塑性流動を生ずる合金の再結晶温度より実質的に低い温度での加工を意味する。これは、一般に、オーステナイトステンレス合金の場合、室温であろうが、ある環境下では、冷間加工温度は、合金の塑性流動を助けるために、実質的により高い温度（温間加工）であり得る。

“成形絞り”とは、パーセント又はフラクションで表される、元の断面積に対する試料の断面積の減少の比を意味する。それぞれの加工工程における成形絞りは、5 % - 30%、即ち 0.05 - 0.30 であるのが好ましい。

本発明の他の態様によると、強化された耐粒界劣化性を有する、成形された面心立方合金の製造された製品では、この合金は、30 ミクロン以下の粒子サイズを有し、60% 以上の特別粒界フラクションを有する。

本明細書では、スチーム発生器の管のような成形された製品の標準銘柄は、それらの UNS 標準呼称、例えば “UNS N06600” 又は、単に “N06600” によって呼ばれるであろう。

図面の簡単な説明

本発明の好ましい態様は、以下の図面を参照して、詳

細に説明される。

図 1 は、通常の加工がされたものと本発明のプロセスにより加工がされた UNS N06600 板の試料ととの間の、組織成分の相違及び X 線回分析により決定された強度の相違を示す図である。

図 2 は、理論的に予想された、及び実験的に決定された、応力が増えられた UNS N06600 リングの応力腐食クラックを比較して示すグラフ図である。

図 3 は、より多いパーセントの特別の粒界から生ずる改良された耐腐食性を示す、通常の加工がされたものと本発明のプロセスにより加工がされた UNS N06600 板との間を比較して示すグラフ図である。及び

図 4 は、本発明のプロセスにより製造された UNS N06600 板の断面の光学顕微鏡写真図である。

発明の好ましい態様

本発明の方法は、N06600, N06690, N08800 及び S30400 のような統一された番号システムにより同定された合金を含む、ステンレス鋼及びニッケル基合金のような、オーステナイトステンレス鋼の熱機械的処理に、特に適用可能である。そのような合金は、クロムを含む鉄及びニッケルをベースとする面立方合金を含む。例えば、アロイ N06600 の典型的な化学的組成を表 1 に示す。

表 1

元素	重量%
Al	ND
C	0.06
Cr	15.74
Cu	0.26
Fe	9.09
Mn	0.36
Mo	ND
Ni	74.31
P	ND
S	0.002
Si	0.18
Ti	ND

本発明の熱機械的処理における原子力スチーム発生器の配管の製造では、適当な合金、例えばアロイ N06600 の管ブランクが冷間で引抜かれ、その後、アニールされる。従来の実施は、通常 1 工程で必要な形状に管を引抜き、処理工程数を最小にするように、次いで、それをアニールする。しかし、周知のように、生成物は粒界劣化を起こし易い。粒界劣化は、本明細書では、粒界腐食、粒界クラック、粒界腐食クラック、粒界脆化、及び応力粒界腐食を含む、管の性能及び構造上の完全性を危険にさらす、すべての粒界に関連するプロセスとして定義される。

処理工程の数を最小にすることによりプロセスを最適化することが求められる、最近のミルブラクティスに反し、本発明の方法は、最適な微細構造を与えるに十分な

工程数を適用することを求める。この方法の原理は、合金の微細構造における最も高度に欠陥のある粒界の位置で生ずる選択的再結晶が、結晶格子自体のそれに近く、より大きい原子配列を有するものとの、高エネルギーの不規則化された粒界の連続的置換の高い可能性を生ずるという、本発明者の発見に基づいている。この目的は、他のバルク材料特性における異方性に導き得る材料に、強い、より好ましい結晶配列を付与することなく、30ミクロン又はそれ以下の粒子サイズに限定すること、及び少なくとも60%の“特別の”粒界フラクションを達成することである。

本発明の管の製造方法では、管の引抜きは、別々の工程で行われ、それぞれがアニール工程により伴われる。本実施例では、最初にブランクが、5%～30%の成形絞りを達成するように引抜かれ、次いで、部分的に成形された生成物が900～1050°Cの範囲の温度で炉内でアニールされる。炉の滞留時間は、2～10分であるべきである。温度範囲は、過剰の粒子の成長なしに、即ち、平均粒子サイズが30μmを越えないように、再結晶が行われることを保証するように選択される。この平均粒子サイズは、7の最小ASTM粒子サイズ数(G)に相当するものであろう。生成物は、好ましくは、不活性雰囲気中で、この実施例ではアルゴン中で、又は、そうでなければ還元雰囲気中でアニールされる。

アニール工程の後、部分的に形成された生成物は、更に5%～30%の成形絞りを達成するように再び冷間で引

* 抜かれ、上述のように再びアニールされる。これらの工程は、必要な成形絞りが達成されるまで、繰り返される。

所望の特性を有する管を製造するためには、少なくとも3回の冷間引抜き／アニールのサイクルがなければならない。理想的には、サイクル数は3～7であり、それ以上のサイクルは、生ずる“特別の”粒界のフラクションに何も付与しないので、7を越えるサイクル数の増加に殆ど目的はない。引抜き工程当りの成形絞りの量は、以下の式で与えられることが注目される。

$$(1 - r_c) = (1 - r_1)^n$$

式中、 r_1 は工程当りの成形絞りの量、

r_c は必要なトータルの成形絞り

n は工程数、即ち、再結晶工程の数

管の冷間引抜きは、塑性流れを引き起こすに十分な温度で実施されるべきである。アロイ600及びこの型の他の合金では、通常は室温で十分である。しかし、温度が室温を越えるべきではないとする理由はない。

UNS N06600に適用される本発明による室温引抜きのスケジュールの特定の例は、以下の表1に与えられている。この実施例における製品に必要なとされる全(累積的)成形絞りは、68.5%であった。本発明による処理は、それぞれの成形工程間に、1000°Cで3分間の管のアニールを含む。これは、1000°Cで3分間のアニール前に、68.5%の全成形絞りを適用する従来のプロセスとの比較に立っている。

表 2

工程	外径 (mm)	壁厚 (mm)	断面積 (mm ²)	% RA / 工程
出発寸法	25.4	1.65	123.1	—
1	22.0	1.55	99.6	19.8
2	19.0	1.45	80.0	19.7
3	16.6	1.32	63.4	20.8
4	15.2	1.14	50.3	20.6
5	12.8	1.05	38.8	23.0

上述の表2では、%RA/工程とは、プロセスの5つの成形工程のそれぞれについての、断面積の減少%のことである。 $r_c = 65.85\%$ の累積成形絞りが、工程当りの成形絞りの量 r_1 及び再結晶工程の数 n に r_c を関係づける上述の式により与えられる。

生じた生成物では、合金が、30ミクロンを越えない、最小の粒子サイズ、及び少なくとも60%の“特別の”粒

界フラクションを有することが見出だされている。

上記実施例は、最終生成物の材料が、所望の耐粒界劣化性を付与する、30ミクロンを越えない粒子サイズと、少なくとも60%の“特別の”粒界フラクションを有する、原子力スチーム発生器を製造する重要な用途について、特に言及している。しかし、説明した方法は、製造プロセスにおいて成形及びアニール工程に供される、Fe

-Ni-Cu基面心立方合金の耐粒界劣化性の強化に一般に適用され得る。

このように、必要な成形絞りまでブランクが圧延され、引抜かれ、又は成形され次いでアニールされる、圧延、引抜き、又は他の成形法による他のFe-Ni-Cu基面心立方合金の製造では、合金の微細構造は、上述のように、冷間成形及びアニールサイクルのシーケンスを採用*

*することにより生成物の構造上の一体性を保証するように、大きく改善され得る。

以下の表3では、“通常のプロセス”（即ち、1つ又はそれ以上の中間アニール工程）及び本発明の、マルチ処理工程（3≧）から生ずる合金UNSN06600における粒界分布を比較するために、2つの例、管及び板が与えられる。

表 3

材 料	UNS N06600	UNS N06600	UNS N06600	UNS N06600
	管	管	板	板
	従来プロセス	新プロセス	従来プロセス	新プロセス
全No	105	96	111	102
Σ 1	1	0	4	2
Σ 3	34	48	26	47
Σ 5	2	1	0	0
Σ 7	1	1	0	1
Σ 9	2	13	7	10
Σ 11	1	1	0	2
Σ 13	0	1	2	0
Σ 15	3	1	0	0
Σ 17	1	0	0	0
Σ 19	1	0	1	0
Σ 21	1	1	0	2
Σ 23	0	0	0	0
Σ 25	1	0	1	1
Σ 27	3	7	0	7
Σ 29	0	0	0	0
Σ >29	54	22	70	30
%特別	48.6 %	77.1 %	36.9 %	70.6 %
Σ ≤29				

比較の基礎を与えるため、管処理（表3の欄2及び 50 3）及び板処理（表3の欄4及び5）のための全成形絞

11

りは、どの場合にも68.5%である。従来のプロセスでは、そのような全成形絞りの程度は、1000°Cで3分間の最終的アニールをもって単一の工程で達成され、新プロセスでは、5つの一連の工程において、工程当り20%の成形絞りを含み、それぞれの工程は、1000°Cで3分間のアニールにより伴われる。v.Randle, "Microtexture Determination and its applications", Inst. of Materials, 1992 (英国) において議論されているように、数字の見出しは、走査型電子顕微鏡におけるキクチ回折パターン分析により決定された粒界特性分布 $\Sigma 1, \Sigma 3$ である。

図1に示すように、本発明による処理による組織の任意抽出は、高度に均一なバルク特性を有する成形生成物を導く。図1は、棒グラフの形で、通常の処理がされた(単一の68.5%成形絞り及びその後の1000°Cでの単3一分アニール工程) UNS N06600板と、本発明のプロセスにより処理がされた(1000°Cで3分間の20%中間アニールの5つの絞り工程)同様の材料との間の、組織成分の相違及びX線回折分析により決定された強度の相違を示す。

面心立方材料において典型的に観察される主要な組織成分は、事実上すべて新プロセスにより除去されている。例外は、ランダム分布(即ち、1の組織強度)において期待される、すぐ上で残存するGoss組織[119] <001>である。新プロセスは、高度に望ましい等方性特性を有する材料を与える。

図2に示すように、本発明のプロセスに供された成形された生成物は、従来の方法で処理されたものに対し、非常に高い耐粒界腐食クラック性を有する。図2のグラフは、材料中の“特別の”粒界の母集団により影響されるような、理論的及び実験的応力腐食クラック性能をまとめている。実験結果は、UNS N06600の場合、0.4%の最大歪みまで応力が加えられ、350°Cで3000時間、10%の水酸化ナトリウム溶液にさらされたCリングである。破線は、本発明による製造された製品について、60%の最小特別粒界フラクションを示す。

*

12

* 処理されたままの、ミルアニールされた条件において、実質的に強化された耐粒界腐食性を示すことに加えて、本発明による成形されたステンレス合金は、非常に高い耐鋭敏化性をも有している。特別の粒界の大きな母集団の固有の特性から生ずる、この炭化物の析出及びその結果のクロムの欠乏は、溶接及び溶接後の手順を簡単にし、この合金を500°C~850°Cの範囲の温度に供されるサービス用途によく適合させる。図3は、ASTM G28 (“成形されたニッケルに富む、クロムを含む合金における、粒界攻撃への感受性の検出”)に従った72時間のテストにより評価されたUNS N06600板の耐粒界腐食性に対する特別の粒界フラクションの効果をまとめている。

図3に示すように、新プロセスを用いて製造された物質(特別な粒界フラクションが60%を超える)は、従来の処理方法を用いて製造されたものよりも、実質的に減少した腐食速度を示している。更に、粒界炭化クロムの析出を引き起こすことにより、その物質をより粒界腐食させ易くするための、鋭敏化熱処理(即ち、600°Cで2時間)の適用は、高い特別粒界フラクションを有する物質、即ち本発明のプロセスにより製造されたものに対する、はるかに少ない有害効果を有する。

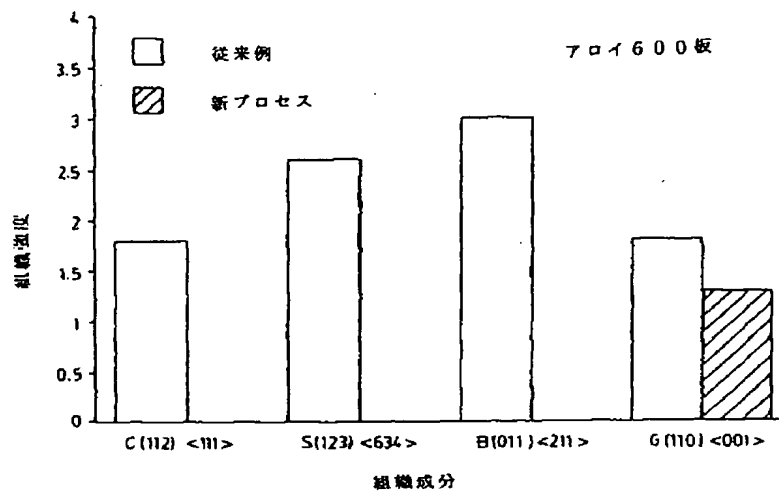
本発明のプロセスを用いて製造されたUNS N06600板において示された高い特別粒界フラクションは、そのような板(210x倍率)の断面の顕微鏡写真である図4から、直接目で見てわかる。成分の結晶粒界の良好な“フィット”は、アニーリング対の高い頻度により明白である。アニーリング対は、他の粒界と直角に交差する真っ直ぐな粒界長さとして現われる。

本発明の方法は、成型工程及びアニール工程の数を最小にすることを求める、従来のミルブラクティスとは異なるが、使用される装置の変更を必要としない点において、現存するミルブラクティスと完全に適合し得るものである。

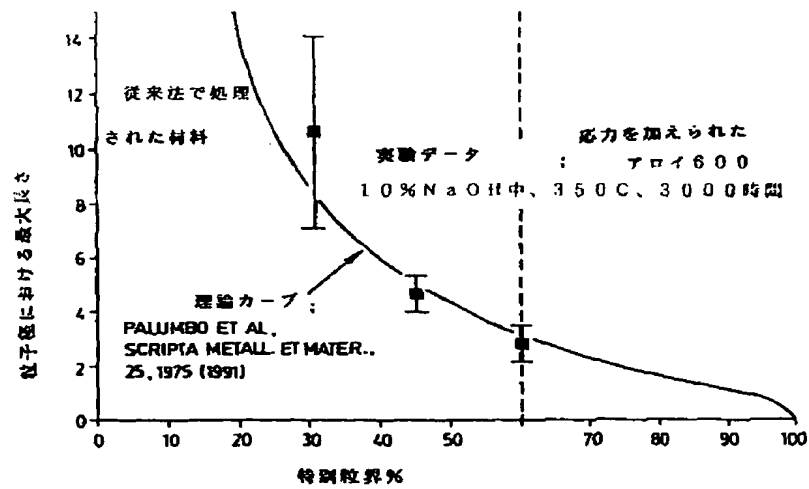
【第4図】



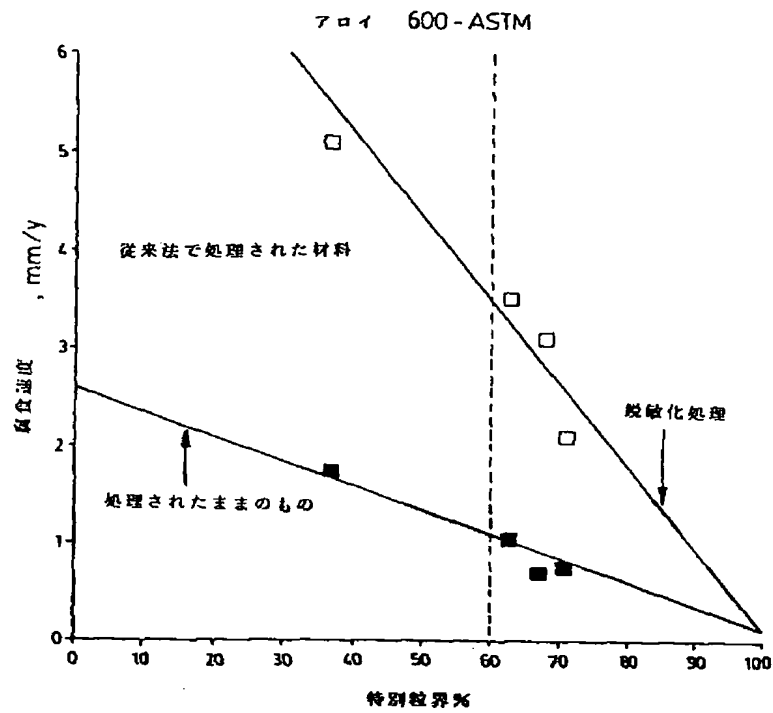
【第1図】



【第2図】



【第3図】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平2-247358 (JP, A)
 特開 昭54-138814 (JP, A)
 特開 昭54-125262 (JP, A)
 特開 平4-235220 (JP, A)
 英国公開1124287 (GB, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)
 C21D 8/00
 C22F 1/10